

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-084532

(43) Date of publication of application : 31.03.1995

(51)Int.Cl.

G09F 9/30

H05B 33/14

// G11B 7/00

G11B 7/24

(21)Application number : 05-248577

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 10.09.1993

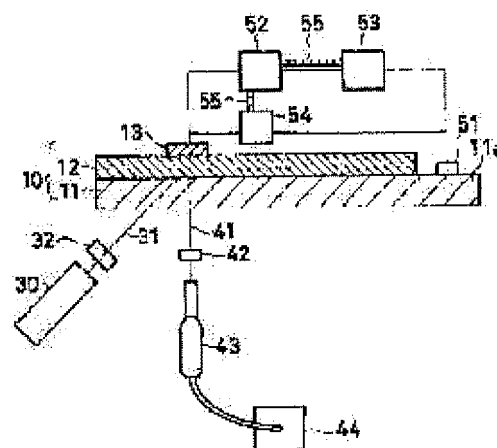
(72)Inventor : FURUKI MAKOTO  
FU RYUJUN

(54) FLUORESCENT METHOD, FLUORESCENT DEVICE, DISPLAY DEVICE, SWITCHING DEVICE, FLUORESCENT RECORDING METHOD, FLUORESCENT RECORDING MEDIUM, FLUORESCENT RECORDING AND READING READING OUT DEVICE AND FLUORESCENT RECORDING OUT METHOD, FLUORESCENT RECORDING AND AND ERASING METHOD

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To reversibly increase or decrease fluorescence intensity of high efficiency and high contrast and to realize such increase or decrease with simple constitution by driving the fluorescent device and the fluorescent recording medium with substantially no damages on an org. dyestuff thin film.

CONSTITUTION: This fluorescent device has the org. dyestuff thin film 12 formed on an electrode substrate 11, electrodes 13 arranged above the org. dyestuff thin film 12 and a light source 30 for exciting the org. dyestuff thin film 12. At least one of the electrode among the electrodes has transmittability to exciting light 31 to be cast from the light source 30 to the org. dyestuff thin film 12. At least one of the electrodes have transmittability to the fluorescence 41 emitted from the org. dyestuff thin film 12 and the fluorescence intensity is changed by increasing or decreasing the efficiency of the fluorescence 41 by the voltage impressed between the electrodes.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3303470

[Date of extinction of right] 10.05.2005

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-84532

(43) 公開日 平成7年(1995)3月31日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 9 F 9/30	3 6 5 Z	7610-5G		
H 0 5 B 33/14				
// G 1 1 B 7/00	Z	9464-5D		
7/24	5 0 1 A	7215-5D		

審査請求 未請求 請求項の数38 F D (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平5-248577

(22) 出願日 平成5年(1993)9月10日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72) 発明者 古木 真

神奈川県海老名市本郷2274番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 夫 龍淳

神奈川県海老名市本郷2274番地 富士ゼロックス株式会社内

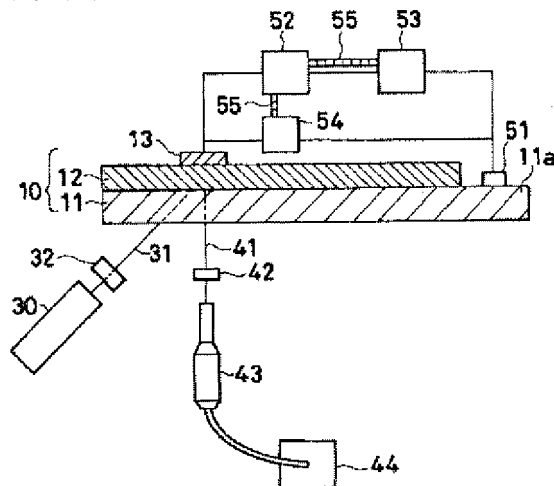
(74) 代理人 弁理士 阪本 清孝 (外1名)

(54) 【発明の名称】 蛍光方法、蛍光装置、表示装置、スイッチング装置、蛍光記録方法、蛍光記録媒体、蛍光記録読み出し方法、蛍光記録読み出し装置及び蛍光記録消去方法

(57) 【要約】

【目的】 蛍光装置及び蛍光記録媒体において、有機色素薄膜に損傷をほとんど生じさせない駆動で、高効率且つ高コントラストな蛍光強度の増減を可逆的に得るとともに、簡単な構成で実現する。

【構成】 電極基板11上に形成した有機色素薄膜12と、該有機色素薄膜12の上方に配置した電極13と、前記有機色素薄膜12を励起する光源30とを具備し、前記電極のうち少なくとも一方の電極が前記光源30から有機色素薄膜12に照射される励起光31に対して透過性を有するとともに、少なくとも一方の電極が前記有機色素薄膜12から発する蛍光41に対して透過性を有し、前記電極間に印加される電圧により前記蛍光41の効率を増減させて蛍光強度を変化させる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対の電極間に印加される電圧により有機色素薄膜内の電荷量を変化させ、光源により前記有機色素薄膜を励起して発生する蛍光の効率を、前記電荷量の変化に応じて増減させることを特徴とする蛍光方法。

【請求項2】 有機色素薄膜と、該有機色素薄膜に電圧を印加するように配置された一対の電極と、前記有機色素薄膜を励起して蛍光を発生させる光源とを具備し、前記電極間に印加される電圧による前記有機色素薄膜内の電荷量の変化に応じて前記蛍光の効率を増減させることを特徴とする蛍光装置。

【請求項3】 請求項2において、前記一対の電極間に前記有機色素薄膜を配置してなる蛍光装置。

【請求項4】 請求項2において、前記一対の何れか一方の電極が、有機色素を含まない薄膜を介して配置されるとともに、前記一対の電極の一方の電極上に前記有機色素薄膜を形成してなる蛍光装置。

【請求項5】 請求項4において、前記一対の電極の一方の電極を格子状電極とし、この格子状電極に囲まれた領域に対応する前記有機色素薄膜に電圧を印加する蛍光装置。

【請求項6】 請求項2ないし請求項5において、有機色素薄膜の膜厚が10～50000オングストロームである蛍光装置。

【請求項7】 請求項2ないし請求項6において、有機色素薄膜が有機 $\pi$ -電子共役系色素からなる蛍光装置。

【請求項8】 請求項2ないし請求項6において、有機色素薄膜がJ-会合体を形成した有機 $\pi$ -電子共役系色素からなる蛍光装置。

【請求項9】 請求項2ないし請求項6において、有機色素薄膜がp型有機半導性色素からなる蛍光装置。

【請求項10】 請求項2ないし請求項6において、有機色素薄膜がスクエアリウム色素からなる蛍光装置。

【請求項11】 請求項2ないし請求項6において、有機色素薄膜がJ-会合体を形成したスクエアリウム色素からなる蛍光装置。

【請求項12】 請求項2ないし請求項6において、有機色素薄膜がn型有機半導性色素からなる蛍光装置。

【請求項13】 請求項2ないし請求項6において、有機色素薄膜がペリレン色素からなる蛍光装置。

【請求項14】 請求項2ないし請求項5において、有機色素薄膜は該有機色素を含まない薄膜上に形成してなる蛍光装置。

【請求項15】 請求項2ないし請求項5において、有機色素薄膜上に該有機色素を含まない薄膜を形成してなる蛍光装置。

【請求項16】 請求項14又は請求項15において、有機色素薄膜と有機色素を含まない薄膜とを交互に積層してなる蛍光装置。

【請求項17】 請求項14又は請求項15において、有

2

機色素を含まない薄膜は絶縁性薄膜で形成される蛍光装置。

【請求項18】 請求項17において、絶縁性薄膜を10～50000オングストロームの膜厚のアラキシン酸カドミウムで形成した蛍光装置。

【請求項19】 請求項17において、絶縁性薄膜を50～100000オングストロームの膜厚のSiO<sub>2</sub>で形成した蛍光装置。

【請求項20】 請求項14ないし請求項16において、有機色素を含まない薄膜は電荷輸送性薄膜で形成される蛍光装置。

【請求項21】 請求項2ないし請求項5において、前記一対の電極の少なくとも一方の電極から注入された電荷によって前記有機色素薄膜内の電荷量を変化させる蛍光装置。

【請求項22】 請求項2ないし請求項5において、前記一対の電極の少なくとも一方の電極から注入された電荷によって前記有機色素薄膜内の電荷量を変化させ、他方の電極から注入された電荷によって前記有機色素薄膜内の電荷量を戻す蛍光装置。

【請求項23】 請求項2ないし請求項5において、電極から注入された一方の極性の電荷の蓄積によって前記蛍光の効率を増減させる蛍光装置。

【請求項24】 請求項9において、p型半導性色素を含む有機色素薄膜に負電荷を蓄積させることにより蛍光の効率を増大させ、p型半導性色素を含む有機色素薄膜に正電荷を蓄積させることにより蛍光の効率を減少させる蛍光装置。

【請求項25】 請求項10又は請求項11において、スクエアリウム色素を含む有機色素薄膜に負電荷を蓄積させることにより蛍光の効率を増大させ、スクエアリウム色素を含む有機色素薄膜に正電荷を蓄積させることにより蛍光の効率を減少させる蛍光装置。

【請求項26】 請求項12において、n型半導性色素を含む有機色素薄膜に正電荷を蓄積させることにより蛍光の効率を増大させ、n型半導性色素を含む有機色素薄膜に負電荷を蓄積させることにより蛍光の効率を減少させる蛍光装置。

【請求項27】 請求項13において、ペリレン色素を含む有機色素薄膜に正電荷を蓄積させることにより蛍光の効率を増大させ、ペリレン色素を含む有機色素薄膜に負電荷を蓄積させることにより蛍光の効率を減少させる蛍光装置。

【請求項28】 請求項2ないし請求項27の蛍光装置を用いた表示装置。

【請求項29】 請求項2ないし請求項27の蛍光装置を用いたスイッチング装置。

【請求項30】 一対の電極間に印加される電圧により有機色素薄膜内の電荷を蓄積させ、前記有機色素薄膜の蛍光の効率を前記電荷の蓄積に応じて変化させて記録を行

なうことを特徴とする蛍光記録方法。

【請求項31】有機色素薄膜と、該有機色素薄膜に電圧を印加するように配置された一対の電極とを具備し、前記電極間に印加される電圧による前記有機色素薄膜内の電荷を蓄積して有機色素薄膜の蛍光の効率を変化させることを特徴とする蛍光記録媒体。

【請求項32】請求項31において、有機色素薄膜が電極基板上に形成された蛍光記録媒体。

【請求項33】請求項31の蛍光記録媒体を励起して蛍光を発光させる光源を用いることにより、有機色素薄膜内に蓄積した電荷による蛍光の変化を、前記光源によって励起し、蛍光の強度を検出することにより蛍光記録媒体に記録された記録状態を読み出すことを特徴とする蛍光記録読み出し方法。

【請求項34】請求項31の蛍光記録媒体と、該蛍光記録媒体を励起して蛍光を発光させる光源とを有する蛍光記録読み出し装置。

【請求項35】有機色素薄膜と、該有機色素薄膜に電圧を印加するように配置された一対の電極とを具備し、前記電極間に印加される電圧による前記有機色素薄膜内に蓄積された電荷を、前記電極間に印加された電圧と逆バイアスの電圧を印加することにより消失させることを特徴とする蛍光記録消去方法。

【請求項36】有機色素薄膜と、該有機色素薄膜に電圧を印加するように配置された一対の電極とを具備し、前記電極間に印加される電圧による前記有機色素薄膜内に蓄積された電荷を、加熱することにより消失させることを特徴とする蛍光記録消去方法。

【請求項37】有機色素薄膜と、該有機色素薄膜に電圧を印加するように配置された一対の電極とを具備し、前記電極間に印加される電圧による前記有機色素薄膜内に蓄積された電荷による有機色素薄膜の蛍光の効率の変化を、有機色素分子の励起波長より短波長の光を照射する光源により励起させることにより消失させることを特徴とする蛍光記録消去方法。

【請求項38】請求項31又は請求項32において、前記有機色素薄膜は、21分子層のアラキン酸カドミウムからなる薄膜上に形成された10分子層のスクエアリリウム色素J-会合体で形成された蛍光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、蛍光を用いた蛍光方法、蛍光を用いた表示装置、スイッチング装置、記録装置に使用される蛍光装置及び蛍光記録媒体、また、蛍光記録媒体を利用した蛍光記録方法、蛍光記録読み出し方法、蛍光記録消去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】蛍光色素薄膜を利用した表示素子としては、有機EL素子が提案されている (Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 913)。この有機EL素子は、整流性を有する

素子構成中に有機蛍光色素薄膜を置き、この膜の両側から電子と正孔を注入することにより蛍光分子を電気的に励起し、この励起状態から基底状態に戻る時に発せられる光 (エレクトロルミネッセンス) を表示に利用している。上記有機EL素子は、例えば図22(a)に示すように、蛍光性の色素を含む発光層73を陰極74と基板70上に形成された透明性の陽極 (例えばITO) 71とで挟むように構成し、発光層73と陽極71との間には、陰極74から注入された電子が陽極71にまで達しないようにして陽極71からの正孔の注入の効率を上げるために正孔輸送層72を介在させている。また、発光層73の性質によっては、陰極74と発光層73との間に電子輸送層75を介在させた構造も提案されている (図22(b)及び図22(c))。

【0003】

【発明が解決しようとする問題点】上記のような構造の有機EL素子においては、蛍光性の色素を含む発光層73で電子とホールとが効率良く再結合する構成が必要である。更に、発光層73の発光効率を高めるためには、それぞれの電極からの電荷の注入性を高める必要があり、電極材料、電荷輸送材料は発光層73の蛍光色素の性質により制限を受ける。従って、陰極材料としては、できるだけ仕事関数の小さな電気材料を用いなければならない。仕事関数の小さな電気材料としては、例えば、マグネシウム、銀合金のように活性が高く不安定な材料が多い。また、これらの電極材料の多くは透明性がないために、陽極71は透明性の良好な電極、例えばITOが一般的に用いられている。更に、最適の素子構成で理想的に発光層73で電子と正孔とが効率良く再結合したとしても、色素分子の電気的な励起過程は光学的な励起過程に比較してはるかに効率が低く、このため過剰な電気エネルギーを素子に供給する必要があり、この過剰なエネルギー供給が有機EL素子の寿命を著しく低下させているという問題点があった。

【0004】一方、表示装置や記録装置において、光励起により有機色素膜から発生する蛍光を利用すると、明暗比の良好な信号を低エネルギーの供給で駆動することができる。蛍光を利用した表示素子としては、例えば図23に示すカラー液晶表示装置が提案されている。この装置は、二色性色素81を含む液晶層80を共通透明電極 (ITO) 82と個別電極83とで挟み、前記液晶層80の一方側に形成したカラーフィルタ層84に蛍光性色素膜を使用し、電圧を印加した部位のみ反射型の蛍光85が観察されるように構成したもので、明るくコントラストの良好な表示素子を実現している (特開平4-123020号公報参照)。しかしながら、上記構成によれば、蛍光のON-OFFは励起光のON-OFFを用いているため、カラーフィルタ層84として用いた蛍光性色素膜がスイッチング作用を行なうものでないため、蛍光性色素膜が全く能動的な作用を持たず、余分な素子

5

構成が必要であるという問題点がある。

【0005】また、蛍光を使用した記録媒体としては、例えば図24に示すように、基板90上に反射層91を形成し、この反射層91上にホトクロミック性等の有機色素等から成る記録層92を設けた構成が提案されている。この記録媒体は、紫外線によるホトクロミック反応若しくは光学的な蛍光性色素の変性の有無を、記録媒体からの蛍光から読み出す記録信号再生方法に使用でき、低レベルの書き込みでも良好な再生信号が得られるという効果がある(特開昭62-16763号公報参照)。しかしながら、上記記録媒体の記録方法によれば、分子構造の変化をとともう固相で可逆的に起こすことが困難なホトクロミック反応若しくは完全に不可逆的な変性を利用しており、また、記録の書き込みには分子結合にダメージを与えることが予想される高エネルギーの紫外線を利用しているため、可逆性及び繰り返し安定性に問題がある。

【0006】また、Thin Solid Films 210/211(1992)283には、有機導電性高分子LB膜(ラングミュア・プロジェット膜)を用いた薄膜トランジスタにおいて、ゲート電極に約100Vの電圧を印加することにより導電性高分子LB膜に電荷が誘起され、高分子LB膜からの蛍光の強度が減少することが示されている。しかし、LB膜の厚み(200~300オングストローム)に比べてソース・ドレイン電極間隔はるかに大きい(1~10 $\mu$ m)ため、ほとんどの電界が有機高分子薄膜のない空間に存在してしまい、電気的に効率が低いだけでなく有機薄膜にもある程度高い導電性が要求される。更に、用いた有機導電性高分子膜の蛍光強度は減少する方向にのみ変化するとしており、また比較的蛍光の発光効率が低い場合、蛍光の信号を得るためには強力な励起光源を用いなければならない。

【0007】本発明は上記実情に鑑みてなされたもので、有機色素薄膜に比較的低い電圧を印加することにより、有機色素薄膜に損傷を与えることがない駆動で、高効率且つ高コントラストな蛍光強度の増減を可逆的に得るとともに、簡単な構成で実現可能な蛍光装置及び蛍光記録媒体を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記従来例の問題点を解消するため本発明の蛍光装置は、有機色素薄膜と、該有機色素薄膜に電圧を印加するよう配置された一対の電極と、前記有機色素薄膜を励起して蛍光を発生させる光源とを具備し、前記電極間に印加される電圧により前記蛍光の効率を増減させることを特徴としている。上記構成による一対の電極は、有機色素薄膜に電圧を印加するよう配置すればよいので、例えば図1に示すように、電極基板11上に有機色素薄膜12を形成し、有機色素薄膜12上に別の電極13を配置した構造、また図2に示すように、電極基板21上に絶縁膜22を形成し、絶縁膜

6

22上にメッシュ状電極23を形成し、メッシュ状電極23を有機色素薄膜24で覆うような構造となっている。

【0009】有機色素薄膜を電極間で挟んだ図1の前記蛍光装置の構成は、電極基板上に形成した有機色素薄膜と、該有機色素薄膜の上方に配置した電極と、前記有機色素薄膜を励起する光源とを具備し、前記電極のうち少なくとも一方の電極が前記光源から有機色素薄膜に照射される励起光に対して透過性を有するとともに、少なくとも一方の電極が前記有機色素薄膜から発する蛍光に対して透過性を有し、前記電極間に印加される電圧により前記蛍光の効率を増減させることを特徴としている。

【0010】上記構成において、電極基板上に形成した有機色素薄膜と、有機色素薄膜の上方に配置する上部電極との位置関係は、図3に示すように、薄膜を成膜して形成される上部電極13aと有機色素薄膜12とが接触している場合と、図4及び図5に示すように有機色素薄膜12と平型形状の上部電極13b若しくは針型形状の上部電極13cとが非接触である場合とが考えられ、電極基板11と上部電極13との間に電圧を印加した場合に、有機色素薄膜12の蛍光強度変化が引き起こされる構成となっている。

【0011】また、電極基板11及び上部電極13は、光源からの励起光及び有機色素薄膜から発する蛍光に対して透過性を有することが必要であり、図3に示した有機色素薄膜12と上部電極13とが接触している構造の蛍光装置の場合、励起光の入射方向や蛍光の取り出し方向により図6(a)ないし(d)に示す4種類の構成が存在する。すなわち、励起光及び蛍光が電極基板11か上部電極13のどちらかを透過するかによって、各電極に求められる透過性が変化する。

【0012】図6(a)は、励起光源30と有機色素薄膜12との間に上部電極13を存在させ、上部電極13を通して有機色素薄膜12からの蛍光41を観察する構造であり、有機色素薄膜12への励起光31、有機色素薄膜12からの蛍光41のいずれもが上部電極13を透過するため、上部電極13は有機色素薄膜12の励起光31及び蛍光41の両方の波長に対してある程度の透過性を有することが必要となる。図6(b)は、励起光源30と有機色素薄膜12との間に上部電極13を存在させ、電極基板11を通して有機色素薄膜12からの蛍光41を観察する構造であり、有機色素薄膜12への励起光31は上部電極13、有機色素薄膜12からの蛍光41は電極基板11を透過するため、上部電極13は有機色素薄膜12の励起光31の波長に対して透過性を有し、電極基板11は蛍光41の波長に対して透過性を有することが必要となる。図6(c)は、励起光源30と有機色素薄膜12との間に電極基板11を存在させ、上部電極13を通して有機色素薄膜12からの蛍光41を観察する構造であり、有機色素薄膜12への励起光31

は電極基板11、有機色素薄膜12からの蛍光41は上部電極13を透過するため、電極基板11は有機色素薄膜12の励起光31の波長に対して透過性を有し、上部電極13は蛍光41の波長に対して透過性を有することが必要となる。図6(d)は、励起光源30と有機色素薄膜12との間に電極基板11を存在させ、電極基板11を通して有機色素薄膜12からの蛍光41を観察する構造であり、有機色素薄膜12への励起光31、有機色素薄膜12からの蛍光41のいずれもが電極基板11を透過するため、電極基板11は有機色素薄膜12の励起光31及び蛍光41の両方の波長に対して透過性を有することが必要となる。上述した条件はもちろん必要条件であって、上部電極13及び電極基板11の両方が励起光31及び蛍光41の両方に透過性を有しているものであっても構わない。

【0013】一方、図4及び図5に示したように、有機色素薄膜12と上部電極13とが非接触である構造の蛍光装置においては、上部電極13と有機色素薄膜12の間の隙間を利用して励起光を照射し、同様に隙間を利用して蛍光を取り出すことが可能であるので、上部電極13及び電極基板11の両方が励起光及び蛍光に対して透過性を有していなくても、構成上励起光を有機色素薄膜12に照射でき、出射した蛍光を観察あるいは検出できればよい。

【0014】更に、図7(a)、(b)、(c)に示すように、電極基板11中を励起光31又は/及び蛍光41が導波するようにして、有機色素薄膜12に励起光31を照射させたり蛍光41を出射させる構成とすることができる。すなわち、端面入射あるいはプリズムによる、カップリングにより、励起光31を導波させたり端面出射により蛍光41を観察可能とする。この場合、電極基板11は、全体として導電性と励起光31又は/及び蛍光41に対して導波性とを有しているものか、導電性層と導波層とが積層されたものが使用される。

【0015】すなわち、以上に述べた透過性の電極とは、励起光あるいは蛍光の波長の光に対して透過性を有することであり、全体として透過性を有するもの、全体では透過性が低いが薄くすることである程度の透過性を持たせたもの、あるいは、くし状、メッシュ状の構成により部分的に透過性を持たせたもの等を含む意味である。

【0016】本発明の蛍光記録媒体は、上述した蛍光装置から有機色素薄膜の励起光源を除いたものであり、電極基板上に形成した有機色素薄膜と、該有機色素薄膜に電圧を印加可能に配置した電極とで構成され、前記電極間に印加される電圧により前記有機色素薄膜から発する蛍光の効率を増減させることにより記録を行なうことを特徴としている。蛍光記録媒体においては、情報の書き込みには図3、図4、図5のように電極間に電圧を印加する構成が、また、情報の読み出しには図6、図7のよ、

うに励起光源30を設けた構成が利用される。従って、記録の書き込み時及び記録の消去時には上部電極13が不可欠であるが、再生時には上部電極13は構成上不可欠のものでない。

【0017】前記蛍光装置及び蛍光記録媒体で使用される蛍光性色素を含む有機色素薄膜12は、支持体である電極基板11上に形成される。この有機色素薄膜12は、前記電極間に電圧を印加することにより、いずれか一方若しくは両方の電極により電子状態が変化する性質を有し、例えば、電極からの電荷の注入にともない、有機色素薄膜12の色素分子が注入された電荷との相互作用により電子状態の変化を引き起こし、蛍光強度が可逆的に変化するものが使用される。従って、有機色素薄膜12は、電荷注入の可逆性を高め、その効率を向上させるために、できるだけ薄く形成して抵抗値を低くすることが望まれる。このように、電荷と相互作用する有機色素薄膜は半導性を有しており、その特性はp型とn型とは異なる。また、有機色素薄膜12の蛍光性色素については、注入された電荷により大きく電子状態が変化するばかりでなく、化学的、電気的、熱的において安定性の高いものが望まれる。

【0018】本発明の有機色素薄膜12の膜厚は、電荷の注入・放出の可逆性や速度、充分な蛍光強度変化を起こすための電圧を実用上制御可能なレベルにするために、10〜5000オングストローム程度であることが望ましい。有機色素薄膜12に使用できる蛍光性色素分子としては、一般に有機 $\pi$ -電子共役系色素、例えば、スクエアリウム系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、フタロシアニン系色素、ボルフィリン系色素、アゾ系色素、キノロン系色素、アクリジン系色素、ローダミン系色素、フルオレセイン系色素、アントラセン系色素、ピレン系色素、ペリレン系色素、インジゴ系色素等、様々な蛍光を発する色素分子があげられる。その際の条件としては、前記したように、化学的に安定であること、十分に強い蛍光あるいはりん光を発生すること、薄膜化が可能であることが必要である。

【0019】また、蛍光性色素分子は、一般に溶液の状態では蛍光を強く発生するにもかかわらず、固体薄膜にすることによって、蛍光が非常に弱くなったり全く発しなくなったりする場合がある。従って、本発明に使用する前記色素分子は、固体での凝集状態を制御し膜の安定化を図る上で、置換基の導入やマトリクス材料との混合膜の形で使用する場合もある。

【0020】例えば、置換基の導入は、色素分子が近接する際の規則性を制御する効果があり、特定の色素会合体を効率よく形成させることができる。特に、会合体としては、蛍光強度が強く波長幅が狭いJ-会合体が適している。そして、前記規則性の向上により、蛍光強度による変化の割合を大きくして発光及び消光効率を向上させることができる。J-会合体のような会合体内で励起

子が非局在化している集合体状を利用すると、蓄積された電荷量と蛍光発光効率変化の比率を極度に高めることができる。

【0021】一方、マトリクス材料には、長鎖脂肪酸、長鎖アルコール類、長鎖アミン類、長鎖アミド類、長鎖スルフィド類等の室温で固体状態の界面活性材料、ポリエチレン系、ポリエステル系、ポリカーボネート系、ポリアクリル系、ポリアミド系、ポリイミド系等の比較的透明性の高い高分子材料が色素分子の製膜性を高める上で使用される。更に、電荷の注入性を制御するために、ポリチオフェン系、ポリフェニレンビニレン系、ポリピロール系等の導電性高分子やジアミン系、トリフェニルアミン系、カルバゾール系、ポリシラン系の電荷輸送性材料をマトリクス本体あるいは他のマトリクス材料と混合して使用される。これらのマトリクス材料の導入は、集合体の規則的な配置をより安定に固定して薄膜化することができる。いずれの場合においても、基本的には、全体の固体薄膜状態で十分観測可能な強度の蛍光を発生することが必要である。

【0022】電極間に設けた有機色素薄膜12は、基本的には均質の単層薄膜が使用されるが、使用する電極材料や色素分子の半導性に依存して、有機色素薄膜12と電極基板11の界面に間に有機色素を含まない薄膜層14を形成したり(図8(a))、有機色素薄膜12と上部電極13の界面に間に有機色素を含まない薄膜層14を形成したり(図8(b))、有機色素薄膜12の両方の界面に有機色素を含まない薄膜層14を形成したり(図8(c))、また、有機色素薄膜層12と有機色素を含まない薄膜層14とを交互に設けて(図(d)(e))電荷との相互作用や濃度を制御することにより、更に効率的に蛍光強度変化を達成することができる場合がある。この際に使用される有機色素を含まない薄膜層14としては、前記マトリクス材料や $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等の有機・無機絶縁材料、前記導電性高分子や電荷輸送性材料、及びそれらをマトリクス材料と混合した薄膜が使用される。

【0023】有機色素薄膜12に使用する色素分子は、基本的には1種類のものが使用されるが、必要に応じて複数種の色素分子を用いてもよい。この際、色素分子間の励起エネルギー移動や電荷移動を積極的に使用すれば、更に強力な蛍光を使用したり、容易に電荷の制御をすることができる。数種類の色素分子を用いる場合は、各色分子を単一層内に混合して薄膜化するか、別々の層に形成し2つの電極から印加される電場の方向、エネルギー移動の方向及び電極の透明性を考慮した積層構造で構成する。

【0024】本発明の蛍光装置及び蛍光記録媒体の電極基板11としては、上部電極13に不透明な電極を用いる場合には、金、銀、アルミ、クロム等の金属材料又はシリコン等の半導体材料を半透明の厚さに、又はくし

状、メッシュ状に形成したガラス、石英若しくはプラスチック等の透明性基板、透明性の半導体を形成したガラス基板、利用する波長範囲で光透過性のある半導体基板等を使用する。上部電極13に半透明な電極を用いる場合又は空気を介して電界を印加する場合には、電極基板11は励起波長や蛍光波長に対して透過性の必然性はなく、各種の金属、半導体材料を使用することができる。

【0025】上部電極13としては金属膜や半導体膜等の薄膜が用いられ、有機色素薄膜12と接触し且つ電極基板11が不透明の場合には、半透明の厚さ又はくし状、メッシュ状に形成した金、銀、アルミ、クロム等の金属材料、利用する波長範囲で光透過性のある半導体材料を使用する。利用する波長範囲で光透過性のある材料を電極基板11に用いた場合は、上部電極13としては光透過性を具備する必要がないので、各種の金属膜、半導体膜を使用することができる。また、上部電極13として薄膜を利用することにより、パターン形成時の微細化を容易に行なうことができる。

【0026】一方、上部電極13が有機色素薄膜12と接触しない構造の場合、上部電極13は、平板型や針型に加工した各種の金属、半導体材料を使用することができる。この際、上部電極13と有機色素薄膜12との間隔は、有機色素薄膜12に十分電荷が誘起される程度でよいが、より高い分解能又はより低エネルギーで蛍光強度の面内分布を得ようとする場合は、前記間隔を小さくすることが望まれる。特に、針型の上部電極13cを使用してnmオーダーの記録を行なう高密度の蛍光記録媒体とする場合には、針型上部電極13cの位置制御として、走査型トンネル顕微鏡に用いられるような原子オーダーに尖った電極とnmオーダーの電極間隔、更に電極位置を制御するピエゾ素子を用いた位置および走査制御系が利用される。

【0027】本発明の蛍光装置において、有機色素薄膜12から蛍光を発生させるための励起光源30として使用する発光素子としては、半導体レーザー、気体レーザー、LED及びフィルターや回折格子等で分光した白色光等を使用することができる。特に、励起光源30からの励起光31に有機色素薄膜12から発生する蛍光41と同じ波長の光が混じっている場合には、励起光源30と有機色素薄膜12の間に必要に応じて分光フィルターを配置すれば、蛍光強度測定ノイズ低減を図ることができる。

【0028】

【作用】本発明によれば、有機色素薄膜と二次元的に配置された電極及び光源により構成され、電気信号により引き起こされる蛍光の効率変化を蛍光強度分布として像を表示する蛍光表示素子、電気信号により引き起こされる蛍光の効率変化を励起光照射により蛍光強度変化つまり光信号変化に変換して出力するスイッチング素子、またはそれを二次元的に作動させる空間変調器など、電気



信号を高いS/N比の光信号に変換して出力する表示素子、スイッチング素子及び装置を実現することができる。更に、有機色素薄膜と電極の構成を、有機色素薄膜に電荷が蓄積し保持する構造とすることにより、任意の蛍光発光効率をメモリし、光源と蛍光受光素子とにより高いS/N比でアナログ的に多値記録でき、読み出しに対しても全く記録状態が変化することのない高密度の蛍光記録媒体及び装置を実現することができる。

【0029】すなわち、上記構成の蛍光装置及び蛍光記録媒体によれば、図1の電極基板11と上部電極13との間、図2の電極基板21とメッシュ状電極23との間に電圧を印加すると、電極から有機色素薄膜12、24に電荷が注入され薄膜内の分子間で電荷のやり取りが行なわれ、薄膜内の有機色素分子の電子状態が変化し、その一つの効果として、有機色素分子の励起エネルギーが通常の蛍光を発生する過程とは異なる過程、例えばフォノン・熱や他の波長の光を発光する過程で放出される。このため、電極間への電圧印加によって蛍光強度の減少（蛍光消光）が観測される。更に、薄膜内に色素分子が高濃度に分布し、分子間の励起エネルギー移動が起るような会合体が形成されている場合には、蛍光消光は電荷と電子的相互作用を行なっている分子が他の色素分子の励起エネルギーに対するトラッピングサイトとして作用し、相互作用を行なっている分子だけでなく回りの分子の蛍光発光効率も減少するため前記効果が増幅される。

【0030】一方、吸着ガス（酸素等）や不純物、電極との界面や色素分子とマトリクス分子、色素分子と他の色素分子等にかかる内部電場によって、有機色素薄膜内には、電極間への電圧を印加する以前から荷電性のトラッピングサイトが形成されている場合がある。このような荷電性のトラッピングサイトに逆にその荷電を中和する電荷（－荷電に正孔、＋荷電に電子）が作用すると、励起エネルギーのトラッピングサイトとしての効果が消失する。この場合には、薄膜全体として蛍光発光効率が增加する。以上説明したように、本発明の蛍光装置及び蛍光記録媒体によれば、電極間への電圧印加によって、蛍光の強度変化が引き起こされる。

【0031】蛍光の強度変化は、電極間に印加される電圧の正負や色素の半導性の違いによって異なる方向に観察される。電極からの電圧印加によって、有機色素を含む薄膜内に空間的な電荷分布の変化が引き起こされる時、薄膜内の色素分子にp型半導性の色素分子を用いた場合は、正孔の濃度が高まり、より色素分子との相互作用が顕著になると蛍光強度は減少し、逆に電子の濃度が高まると蛍光強度はかえって増大する。一方、薄膜内の色素分子にn型半導性の色素分子を用いた場合は、電子の濃度が高まると蛍光強度は減少し、逆に正孔の濃度が高まると蛍光強度はかえって増大する。つまり、p型半導性の色素分子を用いた有機色素薄膜内では、正孔と色素分子が相互作用をもつことにより励起エネルギー

に対するトラッピングサイトが形成され、電子の増加により励起エネルギーに対するトラッピングサイトが中和される。一方、n型半導性の色素分子を用いた有機色素薄膜内では、電子と色素分子が相互作用をもつことにより励起エネルギーに対するトラッピングサイトが形成され、正孔の増加により励起エネルギーに対するトラッピングサイトが中和されることを示している。従って、バイアス電圧の方向と蛍光色素の半導性の関係が蛍光強度の変化の方向を決定する。

【0032】電極への電圧印加については、図9(a)ないし(d)の4つの駆動状態がある。有機色素薄膜12にp型半導性の色素分子を用いた場合は、色素分子に正孔15が注入あるいは誘起される(a)及び(c)の状態では蛍光強度の減少が起こり、また、色素分子に電子16が注入あるいは誘起される(b)及び(d)の状態では蛍光強度の増大が起こる。有機色素薄膜にn型半導性の色素分子を用いた場合は、色素分子に正孔が注入あるいは誘起される(a)及び(c)の状態では蛍光強度の増大が起こり、また、色素分子に電子16が注入あるいは誘起される(b)及び(d)の状態では蛍光強度の減少が起こる。図9においては、電極から有機色素薄膜12へ電荷が注入するとしたが、逆に電荷が有機色素薄膜12から電極へ注入したとしても現象としては同じである。実際には、図9(a)及び(b)のように、上部電極13を＋バイアスにして電圧を印加したときには、図9(a)の状態になるか図9(b)の状態になるか又は両方が同時に起こるかは、有機色素薄膜12のバンド構造、各電極のバンド構造（金属の場合は仕事函数）及びバイアス電圧の大きさに依存する。従って、利用したい現象や色素分子の性質を考慮した上で構成する電極の材料を選択する必要がある。また、蓄積された電荷は逆バイアスをかけるか放電することによって、電荷を注入した電極に電子が、又は他方の電極から逆の電荷が注入されることによって元に戻る。

【0033】このような電荷の注入による有機色素膜内での電荷量変化が顕著に且つ均一に発生するためには、有機色素薄膜の抵抗があまり高くなく、厚み方向の分布ができないように、膜の厚さとして10～5000オングストローム程度であることが望ましい。更に、有機色素薄膜が上記膜厚の範囲におさまる薄膜であることにより、電荷の注入・放出の可逆性や速度、充分な蛍光強度変化を起こすための電圧を実用上制御可能なレベルにすることができる。

【0034】また、前記図8に示したように、色素を含まない薄膜層14を絶縁膜として電子あるいは正孔のいずれか一方の電荷のみを選択的に輸送する電荷輸送層として利用し、どちらかの電荷のみを選択的に注入させるよう構成してもよい。すなわち、色素を含まない薄膜層14として絶縁性の材料を用いれば、どちらかの電極から注入される電荷のみをブロックすることができ、色素

13

を含まない薄膜層14に電子又は正孔輸送性の材料を用い、その電荷を積極的に注入したり、逆の電荷をブロックすることができる。同様のことは逆バイアスをかけた図9(c)及び(d)の場合にも適用される。また、上部電極13が有機色素薄膜12に接触していない図4及び図5に示す構成の場合、上部電極13と有機色素薄膜12とのギャップ間隔と電圧の関係および蛍光装置が置かれている環境(大気中か不活性ガス中か真空中か)によって前記ギャップが電気を通す(コロナ放電やトンネル電流等)が通さないかを制御できる。従って、この場合においても、上部電極13が有機色素薄膜12に接触している構成である図9と同様に4つの駆動(記録書き込み)状態があり、電極基板11と有機色素薄膜12のバンド構造の関係、色素を含まない薄膜層14の利用、上部電極11とのギャップと電圧の関係からどの状態で駆動するかを選択することができる。

【0035】本発明は、表示装置、スイッチング装置、記憶装置における蛍光装置及び記録媒体として利用することができるが、その用途によって求められる性能が異なる。従って、構成する電極の形態、材料及び有機色素薄膜の構成及び材料を用途によって選択する必要がある。以下、それぞれの用途に適した構成について説明する。

【0036】本発明の蛍光装置を、比較的高速で駆動する表示・スイッチング素子として利用する場合は、電荷の注入並びに放出が可逆的にかつ速やかに行なわれることが必要とされる。すなわち、上記素子の場合、電極と有機色素薄膜の界面における電荷のやりとりが速やかであること、更に有機色素薄膜内での電荷の移動が速やかであることが必要とされる。従って、電荷を注入する電極と有機色素薄膜との界面においては、注入される電荷に対する障壁が小さくなるように電極材料並びに有機色素薄膜材料を選択すること、また、注入された電荷の薄膜内での移動度が高くなるように薄膜の構成並びに有機色素分子・マトリクス材料を選択することが必要である。有機色素薄膜に電子を注入する電極から速やかに電子が注入されるようにするためには、有機色素分子の伝導帯と電極基板の伝導帯(金属の場合は仕事函数)とのギャップを小さくすることが有効である。

【0037】また、有機色素薄膜に正孔を注入する電極から速やかに正孔が注入されるようにするためには、有機色素分子の価電子帯と電極基板の価電子帯(金属の場合は仕事函数)とのギャップを小さくすることが有効である。更に、有機色素薄膜での利用したい電荷の移動が速やかに起こるように色素分子の濃度を高めたり薄膜の膜厚をできるだけ薄くすることや、目的の電荷の輸送性の良いマトリクス材料を選択したり薄膜内に電荷輸送材料を添加することが速やかな駆動に関係する。この場合、有機色素分子のバンド構造と電極のバンド構造の間のギャップを調整する意味で、その間に電荷輸送層を設

14

けることを有効である。つまり、単一のバイアス方向では、両電極界面での電荷注入に対するギャップが大きくない時には、それぞれのギャップのバランスや電極材料の電荷密度及びバイアス電圧の大きさによって、どちらの電荷が優先的に注入されるかが決まる。従って、駆動電圧あるいは注入電流量に依存して過度的に蛍光強度が増大したり減少したりする。一方、いずれかの電極界面での電荷注入のギャップが大きい場合や、片方の電極と有機色素薄膜との間に電荷の注入をブロックする構成になっている場合には、注入される電荷によって決定される蛍光強度の変化方向にのみ蛍光強度の変化が観測される。更に、逆方向にバイアスをかけた時には、逆の条件が適用される。従って、どのように作動させたいかによって構成を選択する必要がある。

【0038】本発明の蛍光装置及び記録媒体を、メモリ性の表示やスイッチング素子、又は記録装置として利用する場合には、注入された電荷が、外部回路を通じて放出、電極からの逆電荷の注入による中和、又は逆バイアス印加・加熱による放出を行なわない限り保持されることが必要とされる。つまり、外部回路が開放あるいは一定電圧が印加されている時には、電極と有機色素薄膜との界面における電荷のやり取りがないこと、更に有機色素薄膜内での電荷の移動がないことが望まれる。また、メモリ性を発揮する素子構成では、基本的に単一のバイアス方向では、一方の電極界面からのみ電荷注入を行なって駆動させる。すなわち、他方の電極からは逆の電荷が注入されないような素子構成をとる。電荷を注入する電極と有機色素薄膜との界面においては、注入される電荷に対する障壁が小さく放出に対しては大きくなるよう電極材料並びに有機色素薄膜材料を選択すること、また、注入された電荷の薄膜内での保持性が高いように薄膜の構成並びに有機色素分子、マトリクス材料を選択することが必要である。

【0039】有機色素薄膜に電子を注入する電極からの電子の注入は速やかに、一方、電極への戻りは妨げられるようにするためには、有機色素分子の伝導帯より電極基板の伝導帯(金属の場合は仕事函数)の方を低く(真空準位に対するエネルギー差を大きく)することが有効である。また、反対側の電極側は、有機色素薄膜にホールが注入しないように電極基板の価電子帯(金属の場合は仕事函数)の方を有機色素分子の価電子帯より低く(真空準位に対するエネルギー差を大きく)することが有効である。有機色素薄膜に正孔を注入する電極からの正孔の注入は速やかに、一方、電極への戻りは妨げられるようにするためには、有機色素分子の価電子帯より電極基板の価電子帯(金属の場合は仕事函数)の方を高く(真空準位に対するエネルギー差を小さく)することが有効である。また、反対側の電極側は、有機色素薄膜に電子が注入しないように電極基板の伝導帯(金属の場合は仕事函数)の方を有機色素分子の価電子帯より高く

15

(真空準位に対するエネルギー差を小さく)することが有効である。

【0040】更に、有機色素膜内での利用したい電荷の保持性が高まるように、色素分子の濃度や薄膜の膜厚を調整すること、目的の電荷がよりトラップあるいは保持されるマトリクス材料の利用や、電極との間に電荷の放出をブロックするブロック層を設けることも有効である。このブロック層としては、完全に絶縁性のものでもよいが、例えばマトリクス材料にポリビニルカルバゾールやポリパラフェニレンなど有機色素分子の励起波長に比べて短波長の光照射によって導電性を発現する光導電性高分子を混入させておくと、通常状態では記録が保持されるが、300~400nmの紫外線を照射することによって、有機色素薄膜内に蓄積した電荷が中和あるいは放出され記録状態を消失することができる。また、ブロック層を介さない側の電極に光半導性電極を用いることによって、同様の効果を実現させることができる。以上説明したように、本発明の蛍光装置及び蛍光記録媒体によれば、電極や有機色素薄膜の材料及びそれらの配置や構造によって様々な作動状態を実現することができる。

【0041】

【実施例】本発明の蛍光装置及び蛍光記録媒体の一実施例について、図10ないし図16を参照しながら説明する。電極基板11上に、一部にその表面が露出する露出面11aを設けるように有機色素薄膜12を形成する。有機色素薄膜12上には上部電極13が形成され、電極基板11、有機色素薄膜12及び上部電極13により蛍光素子10を構成している。前記露出面11aには端子51が形成され、この端子51と前記上部電極13との間に、蛍光装置として利用する場合には駆動を行なうための、また、記録媒体として使用するためには記録書き込み及び消去のための電源52を接続し、電極基板11と上部電極13間に駆動電圧が印加されるように構成する。また、駆動の状態をモニターするため、電源52と直列に電流計53を、電源52と並列に電圧計54をそれぞれ接続している。電流計53及び電圧計54の測定値は、それぞれフィードバック用の通信ケーブル55を介して前記電源52にフィードバックされ、電源52内において一定値を保持するように制御が行なわれる。図10において上部電極13は一つとしたが、この上部電極13は表示装置又は記録媒体の各ビットに対応するものであるため、同時に複数の情報を表示若しくは記録する場合には、離散的に形成された複数の上部電極が必要である。また、複数の上部電極を形成する場合には、各上部電極13と電源52との間に電圧印加を選択するためのスイッチ(図示せず)を設けて制御を行なうようにする。

【0042】電極基板11と上部電極13により駆動電圧が印加されている有機色素薄膜12の部位に電極基板

16

11を透過して励起光31が照射されるように、励起光源30が配置されている。励起光源30の射出方向前方には、有機色素薄膜12が発する蛍光波長と同じ波長成分を励起光31から除くため、分光フィルター32が配置されている。前記励起光31は、常時照射する必要はないが、蛍光装置を表示装置とする場合には、表示状態時において励起光31が有機色素薄膜12に照射されるように構成する。また、蛍光記録媒体として使用する場合においては、記録時においては励起光源30は必要でなく、再生時のみ必要となる。有機色素薄膜12から発生する蛍光41は、電極基板11を透過して外部に射出するように構成され、射出方向前方には、蛍光41に含まれる励起光31の波長成分を除くため、分光フィルター42が配置されている。従って、前記電極基板11は、励起光31及び蛍光41に対して透光性を有するように構成されている。分光フィルター42前方には光ファイバー43が設置され、励起光31の波長成分を除いた蛍光41は前記光ファイバー43を介して受光装置44に導かれるようになっている。

【0043】次に、前記蛍光装置及び蛍光記録媒体の各構成要素について詳細に説明する。電極基板11は、ガラスや石英等の透明性の絶縁基板上に金属や有機、無機半導体を半透明の膜厚に形成したり、透明性の絶縁基板上に透明性の半導体を形成したり、利用する波長範囲で透光性を有する半導体基板により構成され、励起光31及び蛍光41に対して透光性を有している。絶縁基板上への金属又は半導体の形成方法としては、真空蒸着法、MBE法、イオンビーム法、CVD法等の各種の真空成膜法を適用することができる。また、溶液から成膜する方法としては、各種のキャスト法やスピコート法等が適用できる。また、図8(a)に示されるように、電極基板11と有機色素薄膜12との間に有機色素を含まない薄膜14として無機物から成る絶縁層を介在させる場合には、SiO<sub>2</sub>等の絶縁層を予めエピタキシャルに成長させた単結晶Si等の基板を利用すればよい。

【0044】電極基板11に形成された端子51は、できるだけ電極基板11との間に電気的な抵抗のないものが望ましく、端子の部材としては主に金属材料が用いられる。例えば、電極基板11に半導体を用いた場合、金属端子51との間に接触抵抗が発生する場合があるが、その際には金属端子材料の仕事函数をオーミック接触になるようにしたり、熱アニールすることにより接触抵抗を低減させることができる。

【0045】電極基板11上に形成される有機色素薄膜12は、真空蒸着法、MBE法、イオンビーム法、CVD法等の各種の真空成膜法、並びに溶液、融液から成膜する各種キャスト法やスピコート法等により行なわれる。特に、有機色素薄膜12の会合状態を制御し且つ非常に薄く均質な薄膜を成膜する方法として、有機溶剤溶液から生成される水面上単分子膜を基板上に移しとるラ

ングミュー・プロジェクト (LB) 法が適している。また、図8に示されるような、有機色素を含まない薄膜14を成膜する場合についても、同様の成膜方法で行なわれる。

【0046】上部電極13は、金属や各種有機及び無機半導体から成り、有機色素薄膜13上に成膜又は接触配置されている。また、前記電極基板11の作製と同様に、ガラス、石英、雲母等の絶縁性基板上又は金属、半導体基板上に、金属や半導体を成膜した基板電極を、成膜された金属、半導体側が有機色素薄膜12側となるように接触配置して構成してもよい。また、前記上部電極13が形成された基板を、有機色素薄膜12に対して間隔を置いて配置し、図4に示したように、上部電極13bが有機色素薄膜12に接触しない非接触構造としてもよい。上部電極13bを有機色素薄膜12から間隔を置いて配置する際の位置制御には、有機色素薄膜12を含めた電極基板11か上部電極13のいずれか一方又は両方についてピエゾ素子を利用した位置制御系を使用するのが適している。また、上部電極13に関しても、必要に応じて電極基板11に設けた端子を形成してもよい。

【0047】電源52、電流計53、電圧計54、フィードバック用通信ケーブル55から構成される電気駆動系による蛍光装置の駆動方法としては、定電圧、定電流及び定電荷駆動法が用いられる。特に、電極基板11、有機色素薄膜12、上部電極13が比較的電気抵抗の低い状態においては、定電流駆動が適している。また、図8に示したように、電極基板11と有機色素薄膜12との間に絶縁層14を設けて素子構成がコンデンサーとなっていたり、比較的電気抵抗の高い状態においては、定電圧駆動が適している。駆動の際には、電源52の電圧に対して電流計53、電圧計54の値を用いてフィードバックをかけることにより前記電源52の電圧を制御する。また、非駆動時には、電気駆動系が開放若しくは短絡した状態で使用される。更に、蛍光装置を速やかに駆動させるためには、予め計算された函数に従って電圧を過度的に変化させたり、逆方向の戻りを速くするために逆バイアスを印加することが好ましい。

【0048】励起光源30及び分光フィルター32により蛍光装置の励起光源系が構成されるが、励起光源30としては、半導体レーザー、ガスレーザー、固体レーザー、色素レーザー並びにその高調波等を利用したレーザー光源、LED等の半導体発光素子、水銀ランプ等の紫外線ランプ等の単色性の強い光源や、ハロゲン、キセノンあるいは真空管を利用した白色性の光源が利用される。また、分光フィルター32には、色ガラスフィルター、干渉膜フィルター又は分光器等が使用される。励起光源30にレーザーを用い、分光フィルターに平板のフィルターを用いている場合は、分光フィルター32の反射光が励起光源30に戻らないように、分光フィルター32の面は励起光31の出射方向に対し垂直よりわずか

に角度をつけて配置することが望ましい。励起光源30は、駆動している有機色素薄膜12の部位のみに励起光31を照射する構成でもよく、また、蛍光素子全体を照射する構成であってもよい。いずれの場合においても、状況に応じて励起光源30の形態を選択し、蛍光素子と同面積の平板光源やミラーを使ったスキャン光学系、レンズやミラーを使った光学系も必要に応じて使用される。また、励起光31をスポット光に絞り込むため、レンズやミラーを使った光学系を使用してもよい。

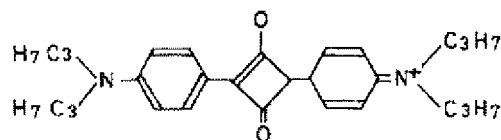
【0049】分光フィルター42、光ファイバー43及び受光装置44により蛍光装置の受光光学系が構成されるが、表示装置として使用する場合にはこれらの光学系は必要としない。蛍光素子10と受光装置44との間の光ファイバー43は、ノイズを少なく蛍光強度を測定するためのもので、光ファイバー43を介在させることなく直接受光装置44を配置してもよい。分光フィルター42は、励起光源30からの励起光31が受光装置44の受光素子に入射するのを防止するために配置されるもので、その特性としては、励起光波長を吸収あるいは反射し、蛍光波長を透過するものが使用され、具体的には、色ガラスフィルター、干渉膜フィルター又は分光器等が使用される。受光装置44には、フォトダイオード、フォトマル等一般的な受光素子を有するものが使用される。また、必要に応じて、分光器を有するフォトダイオードアレイや、蛍光装置の情報を二次元で取り込むような二次元センサを適用することができる。また、受光装置44において、励起光源30と同期させて光を測定することにより、室内光による雑音を除去してより高いS/N比で測定をすることができる。また、電気制御系にフィードバックをかける制御を行なうことにより、より正確な駆動を行なうことができる。

【0050】次に、上記蛍光装置及び蛍光記録媒体における具体的な蛍光素子の構成について説明する。有機色素薄膜(色素LB膜)12は、化1の化学式で示されるスクエアリウム色素と、アラキシン酸( $C_{19}H_{39}COOH$ )をクロロホルム中にモル比1:1で溶解して約 $8 \times 10^{-4} M$ の濃度の溶液を調整し、この溶液を、 $2.5 \times 10^{-4} M$ の塩化カドミウムと $3.0 \times 10^{-5} M$ の炭酸水素カリウムを含む20~5℃の純水の上に展開することにより、スクエアリウム色素J-会合体を含む単分子膜を電極基板11上に移し取って形成される。電極基板11には、n型GaP基板にインジウム端子51を形成したものをを用い、通常のLB膜作成法によって30mN/mの条件下で1~4分子層累積して使用した。電極基板11に用いたn型GaP基板は、キャリア濃度 $1.0 \sim 6.4 \times 10^{17} / cm^3$ のものをを使用した。インジウム端子51は、1mmφの高純度インジウムワイヤーを長さ2mmに切断したものをGaP基板上に載せ、窒素雰囲気中450℃で15分間アニールすることによりオーミック接触をとったもので、接触抵抗は100~10Ωの

範囲であった。

【0051】

【化1】



【0052】色素LB膜（有機色素薄膜12）を形成したGaP基板電極（電極基板11）のLB膜側に、上部電極13として精製した $30\mu\text{m}$ の水銀を面積 $4\text{mm}^2$ の開口部を有するマスクを通して接触させることにより配置し、スクエアリウム色素J会合体からの蛍光を利用する蛍光素子10を得た。前記GaP基板は $570\text{nm}$ 以上の波長の光を透過するので、スクエアリウム色素LB膜の励起光源30として $2\text{mW}$ のHe-Neレーザーを使用し、分光フィルター32としては $700\text{nm}$ 以上の波長をカットするものを使用した。前記分光フィルター32を通過した光は、電極基板11と上部電極13（水銀）とによって挟まれているスクエアリウム色素LB膜の部位に、図10に示すように、励起光31の電極基板11面での反射防止を考慮し、電極基板11側から電極基板に対して垂直から約 $45^\circ$ の角度から照射させている。He-Neレーザーによる照射面積は約 $2\text{mm}^2$ とした。スクエアリウム色素LB膜からの蛍光は、電極基板11側から電極基板に対し垂直方向に出射され、 $700\text{nm}$ 以上の波長をカットする分光フィルター42及びバンドル型光ファイバー43を通過して受光装置44に導かれる。バンドル型光ファイバー43からの光を、フォトダイオードアレイを有する分光光度計により観察したところ、スクエアリウム色素J会合体に特徴的な約 $760\sim 775\text{nm}$ をピークとするスペクトル幅の狭い強力な蛍光が観察された。

【0053】上部電極13（水銀）とインジウム端子51との間に、前記上部電極13が+となるように、1分間ずつ $0\text{V}$ と $1, 2, 3, \dots, 10\text{V}$ を交互に、すなわち、 $0\text{V}, 1\text{V}, 0\text{V}, 2\text{V}, 0\text{V}, 3\text{V}, \dots, 10\text{V}$ をそれぞれ1分間、順次スクエアリウム色素LB膜（有機色素薄膜12）に印加したところ、一例として11分子層のLB層を累積したものでは、図11に示すように、 $75\%$ に達する顕著で且つ可逆的な蛍光消光が $4\sim 7\text{V}$ の電圧印加により引き起こされることが観察された。図11は、蛍光強度としてのピーク波長である $762\text{nm}$ の強度の時間変化を示している。同時に観測された蛍光スペクトル変化においては、図12に示すように、駆動時において蛍光スペクトルのピーク波長は変化しないことが確認された（これら蛍光強度変調は、累積するLB膜の層数によって多少異なるが、 $80\%$ を越える蛍光消光と $200\%$ を越える蛍光強度の増大が $2\sim 20\text{V}$ のバイアス電圧の範囲においてその駆動電圧に依

して観測された。）。更に、同様の蛍光強度変化は、逆バイアス時にも観察された。蛍光素子の構成における仕事関数の関係並びに電極基板11としてn型半導体を用いていることから、逆バイアス時にはより大きなバイアス電圧を必要とした。

【0054】また、上記蛍光装置及び蛍光記録媒体の蛍光素子において、一定電流を流しながら蛍光強度を測定したところ、 $10^{-8}\sim 10^{-2}\text{A}$ の範囲で蛍光強度は電流値に依存して変化した。更に、電流値が大きくなるとその値に応じて注入される電荷の種類が過度的に変化し、蛍光消光から蛍光の増大へと過度的に変化する現象も確認された。蛍光素子の素子構成によってそのバイアス値は異なるが、定常的にある程度のバイアス電流あるいは電圧をかけた状態から電流値や電圧値を変化させると、更に大きな蛍光強度の変化を引き起こすことも可能であった。一例として、スクエアリウム色素J会合体を含む有機色素薄膜の層数を21層とした素子における、電流値一定による駆動結果を図13に示す。図13によれば、各電流値に依存して蛍光強度がコントロールされ、更に過度的に蛍光消光に引き続く蛍光の増大が $10\text{mA}$ を越える電流値によって観察される。また、 $10\text{mA}$ を基準とし、更に $10\text{mA}$ （全体で $20\text{mA}$ ）流すと、 $0\text{mA}$ からの変調よりも大きな変化が得られることが確認された。

【0055】また、上記蛍光装置及び蛍光記録媒体の蛍光素子において、前記した図8（a）のように、予め1～31層のアラキシン酸カドミウムLB膜（有機色素を含まない薄膜14）を累積したGaP電極基板（電極基板11）上に10層のスクエアリウム色素J会合体を含む有機色素LB膜（有機色素薄膜12）を形成して蛍光素子10を形成し、上記蛍光装置と同様の駆動状態で電圧を印加しながら蛍光強度変化を測定した。アラキシン酸LB膜の累積は、アラキシン酸（ $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOH}$ ）をクロロホルム中に溶解して約 $8\times 10^{-4}\text{M}$ の炭酸水素カリウムの濃度の溶液を調整し、この溶液を $2.5\times 10^{-4}\text{M}$ の塩化カドミウムと $3.0\times 10^{-5}\text{M}$ を含む純水上に展開して、スクエアリウム色素との混合膜と同様に通常のLB膜作成法によって $30\text{mN/m}$ の条件下で累積した。

【0056】その結果、アラキシン酸カドミウムLB膜の層数に依存して同じバイアス電圧下での電流値が減少し、GaP基板電極11側からの電荷注入が抑制されることが確認された。水銀上部電極13を+として電圧を印加して水銀上部電極13からの正孔を注入することにより、アラキシン酸カドミウムLB膜を設けないものに比べて多少バイアス電圧は高くなったものの $10^{-12}\sim 10^{-17}\text{A}$ というはるかに小さな電流値において、より顕著な蛍光の消光が観測された。すなわち、アラキシン酸カドミウムLB膜を設けないものに比べて、より有効に注入電荷を作用させることができた。また、アラキシン酸カ

ドミウムLB膜の層数が多くなると、バイアス電圧の印加を止めても蛍光強度が元の強度に戻らず、蛍光消光された状態が記憶されることが確認された。そして、この状態は、蓄積された電荷を逆バイアスによる中和あるいはより大きな電流を流して放出させないかぎり保存され、更にその蛍光強度の変化率は注入された電荷量に依存してアナログ的に変化し、安定で可逆的な多値の記録媒体として利用できることを確認した。一例として、図14に21層のアラキン酸カドミウム上に10層のスクエアリリウム色素J-会合体を含む有機色素LB膜を形成した蛍光素子における応答特性を示す。

【0057】また、上記蛍光装置及び蛍光記録媒体の蛍光素子において、前記した図8(b)のようにGaP基板電極(電極基板11)上に11層のスクエアリリウム色素J-会合体を含む有機色素LB膜(有機色素薄膜12)を形成した後に、1~31層のアラキン酸カドミウムLB膜(有機色素を含まない薄膜14)を累積した蛍光素子10を形成し、上記蛍光装置と同様の駆動状態で電圧を印加しながら蛍光強度変化を測定した。その結果、アラキン酸カドミウムLB膜の層数に依存して同じバイアス電圧下での電流値が減少し、水銀上部電極13側からの電荷注入が抑制されることを確認した。水銀上部電極13を+として電圧を印加してGaP基板電極(電極基板11)側からの電子を注入することにより、顕著な蛍光の増大が、非常に低い電荷注入により観測され、アラキン酸カドミウムLB膜のない蛍光素子構成に比べ、より有効に注入した電荷が色素の蛍光強度変調に利用されることを確認した。

【0058】また、アラキン酸カドミウムLB膜を設けていない蛍光素子では、高電圧印加あるいは高電流注入時に過渡的に蛍光消光を経て蛍光の増大が観測されたのに対し、この構成では直接蛍光増大が起っており、水銀上部電極13からの正孔の注入が抑制され、GaP基板電極(電極基板11)からの電子の注入によってのみ蛍光強度変化が引き起こされた。更に、アラキン酸カドミウムLB膜の層数が多くなると、電圧の印加を止めても蛍光強度が元の強度に戻らず、蛍光増大した状態が記憶されることが確認された。そして、この状態は、蓄積された電荷を逆バイアスによる中和あるいはより大きな電流を流したり約60度に加熱して放出させないかぎり保存され、更にその蛍光強度の変化率は注入された電荷量に依存してアナログ的に変化し、安定で可逆的な多値の記録媒体として利用できることを確認した。また、アラキン酸カドミウムLB膜内に光導電性のポリビニルカルバゾール10%を混入させておくと、紫外線を照射することによりアラキン酸カドミウム・ポリビニルカルバゾール混合LB膜が導電性となり、電荷が中和された。一例として、図15に11層のスクエアリリウム色素J-会合体を含む有機色素LB膜上に21層のアラキン酸カドミウムを形成した蛍光素子における応答特性を示す。

【0059】また、上記蛍光装置及び蛍光記録媒体の蛍光素子において、前記した図8(d)及び(e)のようにGaP電極基板(電極基板11)上に、スクエアリリウム色素J-会合体を含む有機色素LB膜と色素を含まないアラキン酸カドミウムLB膜を交互に1分子層ずつ全体で5~41層累積した蛍光素子10を形成し、上記蛍光装置と同様の駆動状態で電圧を印加しながら蛍光強度変化を測定した。その結果、スクエアリリウム色素J-会合体を含む有機色素LB膜のみによる蛍光素子に比べて、より低い電荷注入のレベルにおいてより顕著な蛍光強度変化を実現した。すなわち、色素分子を含む層間に絶縁性の層を設けることにより、過渡的に存在する全体の空間電荷量が増加し、透過する電荷に対する色素分子と相互作用する電荷の比率が向上し、より顕著な蛍光強度変化が引き起こされる。

【0060】一例として、GaP基板電極(電極基板11)上に累積する第1層をスクエアリリウム色素J-会合体を含む有機色素LB膜とし、11層のスクエアリリウム色素J-会合体を含む有機色素LB膜と、10層のアラキン酸カドミウムLB膜とを1分子層ずつ交互に形成した蛍光素子10において、水銀上部電極13を+として15mAの電流を流した時の応答特性を図16に示す。図16において、電流を流した時と流さない時とでは、蛍光強度が3倍以上の差があり、非常に大きな変調が実現された。また、上記例とは逆に、GaP基板電極(電極基板11)上に累積する第1層をアラキン酸カドミウムLB膜とし、11層のアラキン酸カドミウムLB膜と、10層のスクエアリリウム色素J-会合体を含む有機色素LB膜とを1分子層ずつ交互に形成した蛍光素子において、水銀上部電極を+として15mAの電流を流したところ、15mAの電流で約50%の蛍光消光が観測された。

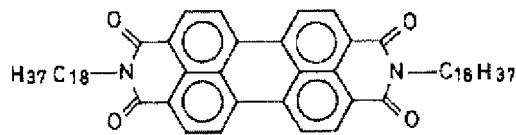
【0061】図17は蛍光素子の他の実施例を示すもので、ガラス基板60上に酸化インジウム・スズ膜を積層してITO電極61を形成し、ITO電極61上に0.1 $\mu$ mの膜厚のSiO<sub>2</sub>から成る絶縁膜62を形成し、絶縁膜62上に上述したスクエアリリウム色素J-会合体を含む有機色素LB膜63を累積し、この有機色素LB膜63上に水銀電極から成る上部電極64を形成して構成されている。この蛍光素子を用いて図10のような蛍光装置により、電極間に電圧を印加して蛍光強度を測定した。一例として、11層のスクエアリリウム色素J-会合体を含む有機色素LB膜63を絶縁膜62上に累積した蛍光素子について、ITO電極61に対して上部電極64を-1~4V及び+1~7V印加した時の蛍光強度変化を図18に示す。上部電極64に+バイアスをかけたときには有機色素LB膜63に正孔が蓄積されるために蛍光消光が、また、-バイアスをかけたときには有機色素LB膜63に電子が蓄積されるために蛍光強度の増大が電圧印加時に可逆的に観測された。

23

【0062】また、上記図17の構成において、化2の化学式に示すn型半導性のペリレン色素を含む有機色素LB63膜とした場合には、ITO電極61に対して上部電極64に+バイアスをかけたときには有機色素LB膜63に正孔が蓄積されてp型半導性のスクエアリウム色素とは逆に蛍光強度の増大が、また、-バイアスをかけたときには有機色素LB膜63に電子が蓄積されるために蛍光消光が電圧印加時に可逆的に観測された。この際、ペリレン色素の励起光源として488nmのアルゴンレーザーを使用し、蛍光強度としてはペリレン色素の蛍光のピークである690nmを測定した。

【0063】

【化2】



【0064】図19及び図20は蛍光素子の一对の電極を絶縁層を介して配置するとともに、この一对の電極の一方の電極上に前記有機色素薄膜を形成した実施例を示すもので、S1電極基板21上にSiO<sub>2</sub>から成る絶縁膜22を形成し、この絶縁膜22上に格子状パターンの薄膜から成る金属電極23を形成し、金属電極23をスクエアリウム色素のみから成るJ-会合体を含む有機色素薄膜24で被覆して構成されている。金属電極23には、電圧を印加するための端子パターン23aが形成されている。この蛍光素子を用いて蛍光装置とする場合には、駆動系については図10に示した構成が適用できるが、金属電極23の開口部23bから励起光が入射し、蛍光が出射する構造であるので、光源及び受光素子を含む光学系は、S1電極基板21に対して金属電極23側に配置する。S1電極基板21と金属電極23との間に±10～100Vの電圧を印加すると、S1電極基板21と格子状金属電極23のエッジとの間の電界によって、格子状金属電極23に囲まれた領域に対応する有機色素薄膜部分24aに電荷が誘起され、これによって蛍光強度が変化する。

【0065】一例として、S1電極基板21上に0.1μmの膜厚のSiO<sub>2</sub>絶縁膜22を形成し、ライン幅2μm、ライン間隔2μmの格子状パターン膜から成る金属電極23を絶縁膜22上に形成し、10分子層のスクエアリウム色素のみから成るJ-会合体を含む有機色素薄膜24で金属電極23を被覆した構成の蛍光素子について、S1電極基板21に対して金属電極23を+50V及び-50V印加した時の蛍光強度変化を図21に示す。この時、金属電極23に+バイアスをかけたときには有機色素薄膜24に正孔が蓄積されるために蛍光消光が、また、-バイアスをかけたときには有機色素薄膜24に電子が蓄積されるために蛍光強度の増大が電圧印

24

加時に可逆的に観測された。上記蛍光素子の構成によれば、S1基板21のように光透過性のない基板を利用できるという効果がある。

【0066】上述した各実施例で説明したように、本発明の蛍光装置及び蛍光記録媒体は、有機色素薄膜14の構成を変えることにより、蛍光素子の駆動状態や変調効率を容易に変更することが可能である。従って、電極材料や有機色素材料を変更することにより、様々な用途に使用することができ、更に、従来の素子との組み合わせにより高機能なシステムを構築することができる。

【0067】上述した各実施例の蛍光素子を利用した蛍光装置及び蛍光記録媒体によれば、有機色素を含む薄膜への電圧印加による有機色素薄膜14の電子状態の変化、すなわち、色素分子と正孔及び電子との相互作用の変化が引き起こす蛍光強度変化を利用しているため、コントラストが高く視野角の大きな光学信号を、一对の電極と有機色素薄膜という非常に簡単な構成で且つ高い可逆性の下で駆動させることができる。

【0068】更に、有機色素薄膜14中の色素分子と相互作用する電荷の量に依存して、蛍光の発光効率は連続的に変化するもので、情報量の大きなアナログ値にも対応する多値の表示処理及び記録が可能である。また、複数の蛍光色素を用いることにより、複数の波長の蛍光強度を同時にあるいは独立に変化させるような多重化も実現可能である。

【0069】蛍光素子の駆動原理は、蛍光を発する色素分子集合体の単位で成立し、これは数～数十分子の範囲での過程なので、各蛍光素子の微細化はnmオーダーで実現するので、超高密度化を可能とすることができる。

【0070】

【発明の効果】本発明の蛍光装置及び蛍光記録媒体によれば、電極間に電圧を印加すると、電極から有機色素薄膜に電荷が注入され薄膜内の分子間で電荷のやり取りが行なわれ、薄膜内の有機色素分子の電子状態が変化することにより、可逆的な蛍光強度の変化が生じる。従って、前記現象を利用すれば、簡単な構成で記録媒体として利用でき、また、励起光を照射させれば、表示装置又はスイッチング素子として利用することができる。更に、電荷と色素分子との電気的な相互作用により蛍光強度を変化させているので、有機色素薄膜に損傷を与えることがなく繰り返し安定性に優れ且つ高効率な蛍光装置及び蛍光記録媒体とすることができる。

【0071】また、有機色素分子に会合体を導入することにより、蛍光強度の変化の割合を大きくすることができ、よりコントラストの高い蛍光装置及び蛍光記録媒体とすることができる。

【0072】また、有機色素薄膜のいずれか一方又は両方の界面に有機色素を含まない薄膜層を形成したり、有機色素を含む薄膜層と有機色素を含まない薄膜層とを交互に積層することにより、蛍光強度の変化方向や強度変



化を単調増加若しくは減少させることができ、様々な使用形態に適した蛍光装置及び蛍光記録媒体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の蛍光装置及び蛍光記録媒体における蛍光素子の電極配置の一例を示す断面説明図である。

【図2】 本発明の蛍光装置及び蛍光記録媒体における蛍光素子の電極配置の他の例を示す断面説明図である。

【図3】 蛍光素子の上部電極を薄膜とした場合の断面説明図である。

【図4】 蛍光素子の上部電極を平板電極とした場合の断面説明図である。

【図5】 蛍光素子の上部電極を針型電極とした場合の断面説明図である。

【図6】 蛍光装置及び蛍光記録媒体における光学配置を示す説明図であり、(a)は有機色素薄膜の励起光及び蛍光が上部電極を透過する構造を示し、(b)は有機色素薄膜の励起光が上部電極を透過し蛍光が電極基板を透過する構造を示し、(c)は有機色素薄膜の励起光が電極基板を透過し蛍光が上部電極を透過する構造を示し、(d)は有機色素薄膜の励起光及び蛍光が電極基板を透過する構造を示している。

【図7】 蛍光装置及び蛍光記録媒体において電極基板を導波路とした場合の光学配置を示す説明図であり、(a)は励起光を電極基板に導波させた構造を示し、(b)は蛍光を電極基板に導波させた構造を示し、(c)は励起光及び蛍光を電極基板に導波させた構造を示している。

【図8】 (a)ないし(e)は蛍光素子の有機色素薄膜の構造例を示すもので、有機色素薄膜の一方又は両側面に色素を含まない膜を形成した構造や、有機色素薄膜と色素を含まない膜とを交互に積層した構造をそれぞれ示している。

【図9】 (a)ないし(d)は蛍光素子において駆動又は記録書き込み消去時の電荷注入の状況を示す概念説明図である。

【図10】 本発明の蛍光装置及び蛍光記録媒体の一実施例を示す構成説明図である。

【図11】 図10の蛍光装置及び蛍光記録媒体において、n型GaP電極基板上に9分子層のスクエアリリウム色素とアラキシン酸カドミウムの混合LB膜を形成した蛍光素子を使用し、上部電極と電極基板との間に定電圧を印加した駆動状態における蛍光強度変化を示す特性図である。

【図12】 図10の蛍光装置及び蛍光記録媒体において、n型GaP電極基板上に11分子層のスクエアリリウム色素とアラキシン酸カドミウムの混合LB膜を形成した蛍光素子を使用し、上部電極と電極基板との間に定電圧を印加した状態と電圧を印加しない状態における蛍光スペクトル変化を示す特性図である。

【図13】 図10の蛍光装置及び蛍光記録媒体において、n型GaP電極基板上に21分子層のスクエアリリウム色素とアラキシン酸カドミウムの混合LB膜を形成した蛍光素子を使用し、上部電極と電極基板との間に一定電流を流した駆動状態における蛍光強度変化を示す特性図である。

【図14】 図10の蛍光装置及び蛍光記録媒体において、n型GaP電極基板上に21分子層のアラキシン酸カドミウムLB膜を形成し、更に10分子層のスクエアリリウム色素とアラキシン酸カドミウムの混合LB膜を形成した蛍光素子を使用し、上部電極と電極基板との間に定電圧を印加した駆動状態における蛍光強度変化を示す特性図である。

【図15】 図10の蛍光装置及び蛍光記録媒体において、n型GaP電極基板上に11分子層のスクエアリリウム色素とアラキシン酸カドミウムの混合LB膜を形成し、更に21分子層のアラキシン酸カドミウムLB膜を形成した蛍光素子を使用し、上部電極と電極基板との間に定電圧を印加した駆動状態における蛍光強度変化を示す特性図である。

【図16】 図10の蛍光装置及び蛍光記録媒体において、n型GaP電極基板上に11分子層のスクエアリリウム色素とアラキシン酸カドミウムの混合LB膜と、10分子層のアラキシン酸カドミウムLB膜とを一分子層毎に交互に形成した蛍光素子を使用し、上部電極と電極基板との間に定電圧を印加した駆動状態における蛍光強度変化を示す特性図である。

【図17】 本発明の蛍光装置及び蛍光記録媒体に使用される蛍光素子の他の実施例を示す断面説明図である。

【図18】 図17の蛍光素子において、ITO電極上にSiO<sub>2</sub>絶縁膜を介して11分子層のスクエアリリウム色素とアラキシン酸カドミウムの混合LB膜を形成し、上部電極とITO電極との間に定電圧を印加した駆動状態における蛍光強度変化を示す特性図である。

【図19】 本発明の蛍光装置及び蛍光記録媒体に使用される蛍光素子の他の実施例を示す平面説明図である。

【図20】 図19の蛍光素子におけるX-X線断面説明図である。

【図21】 図19及び図20の蛍光素子において、Si電極基板上にSiO<sub>2</sub>絶縁膜、格子状の金属電極、10分子層のスクエアリリウム色素LB膜を順次形成し、金属電極とSi電極基板との間に定電圧を印加した駆動状態における蛍光強度変化を示す特性図である。

【図22】 従来の有機EL素子の基本構成を示す構成説明図であり、(a)は発光層と陽極との間に正孔輸送層を設けた構造を示し、(b)は発光層と陰極との間に電子輸送層を設けた構造を示し、(c)は正孔輸送層と電子輸送層の両方を設けた構造を示している。

【図23】 従来のカラー液晶表示装置の構造を示す構成説明図である。



27

【図24】従来の記録媒体の断面説明図である。

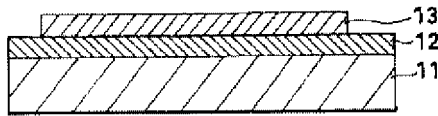
【符号の説明】

10…蛍光素子、11…電極基板、12…有機色素薄膜、13…上部電極、14…有機色素を含まない薄膜、15…正孔、16…電子、21…電極基板、22…絶縁膜、23…金属電極（メッシュ状電

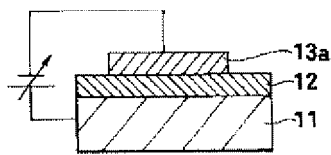
28

極）、24…有機色素薄膜、30…励起光源、31…励起光、32…分光フィルター、41…蛍光、42…分光フィルター、43…光ファイバー、44…受光装置、52…電源、60…ガラス基板、61…ITO電極、62…絶縁膜、63…有機色素L膜、64…上部電極

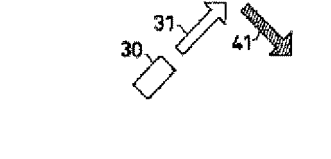
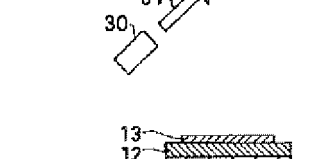
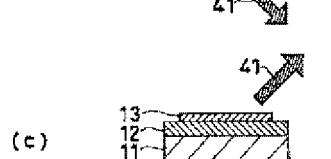
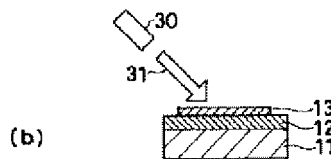
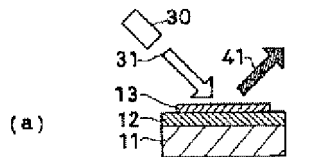
【図1】



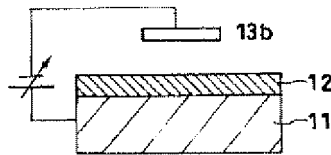
【図3】



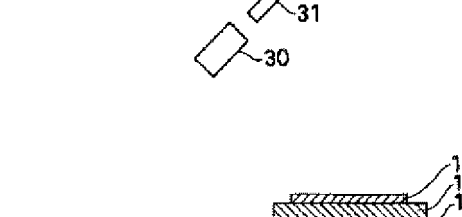
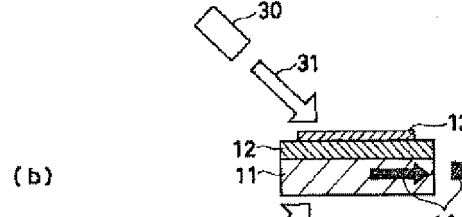
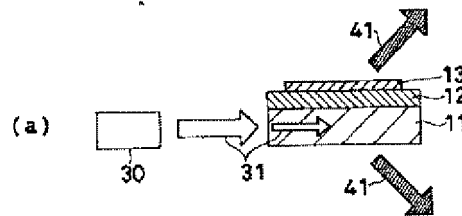
【図6】



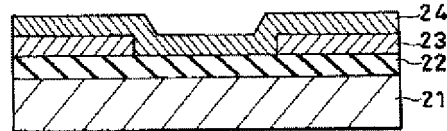
【図4】



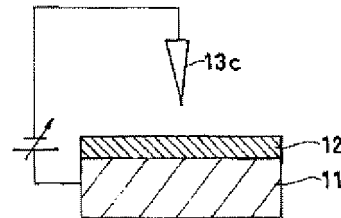
【図7】



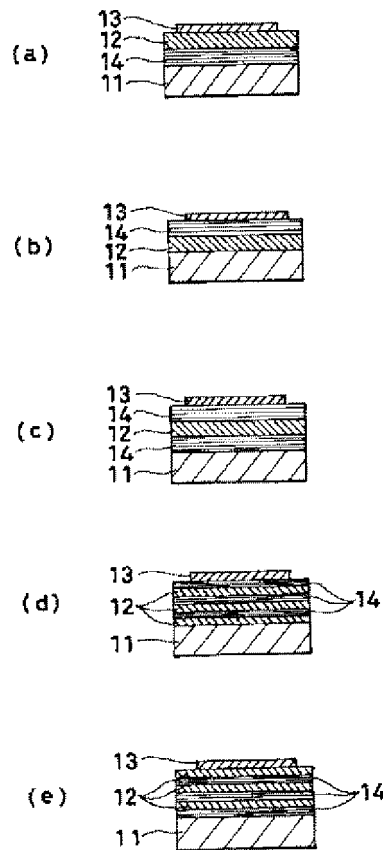
【図2】



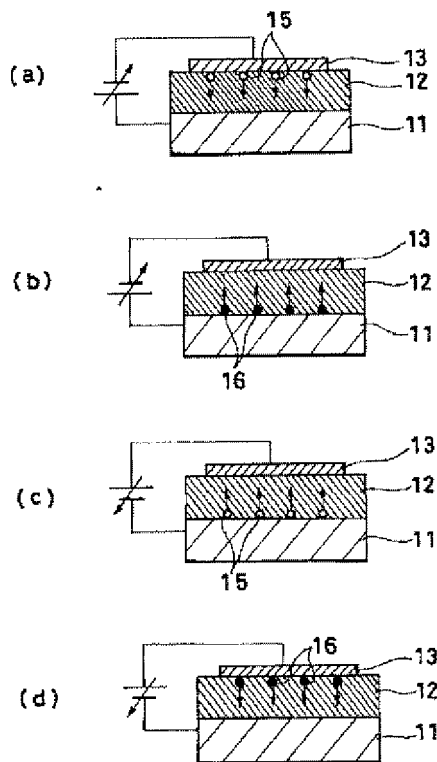
【図5】



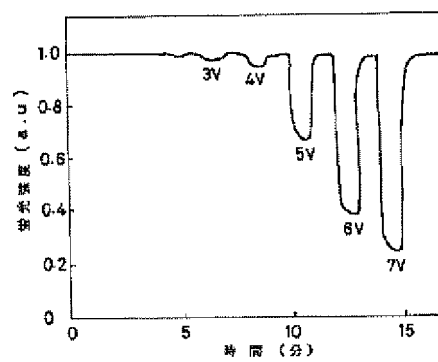
【図8】



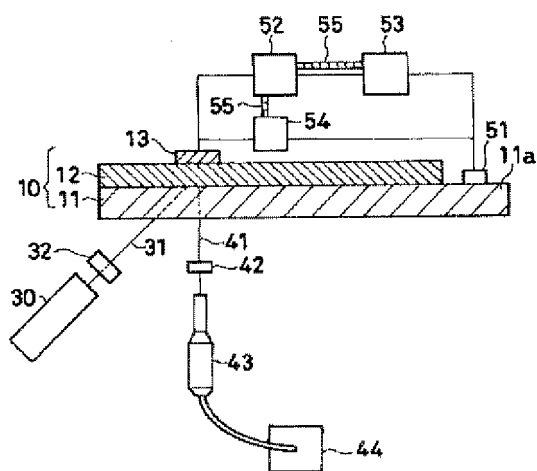
【図9】



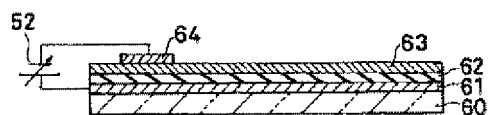
【図11】



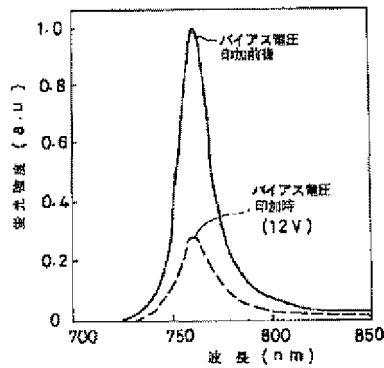
【図10】



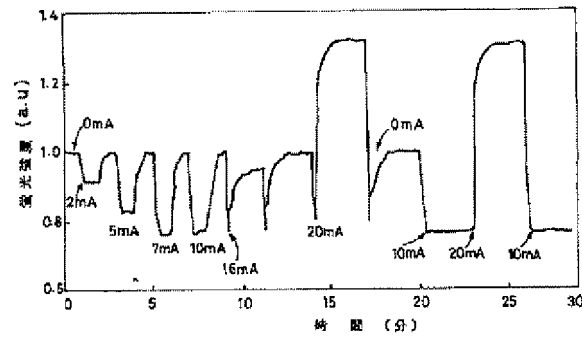
【図17】



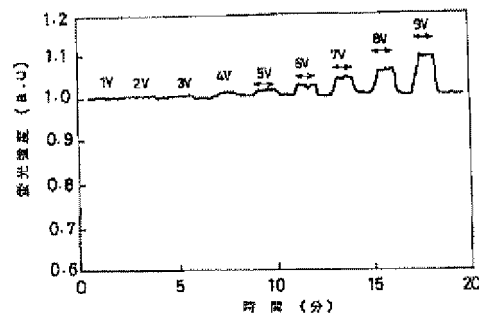
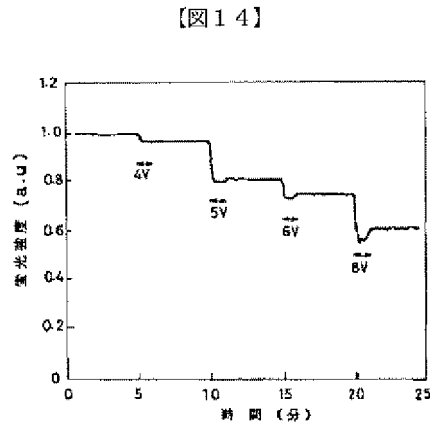
【図12】



【図13】

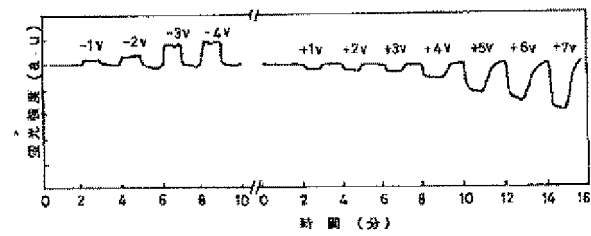
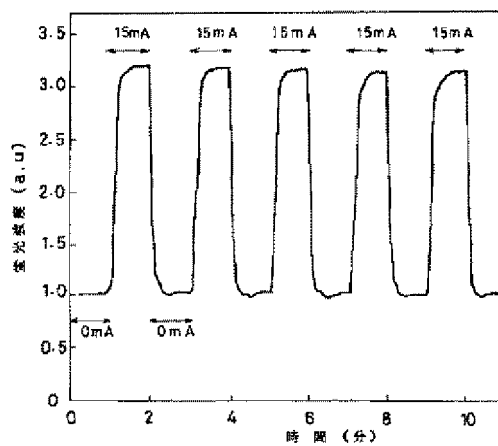


【図15】

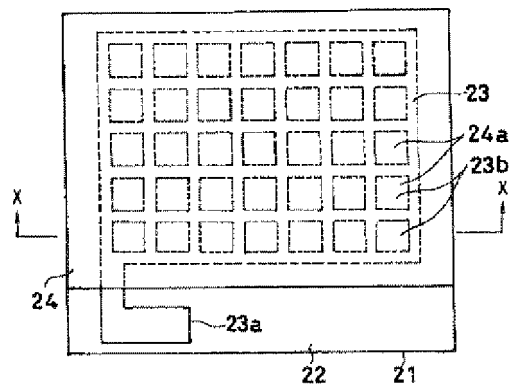


【図18】

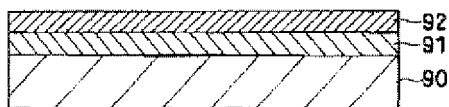
【図16】



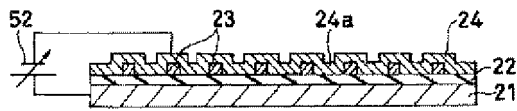
【図19】



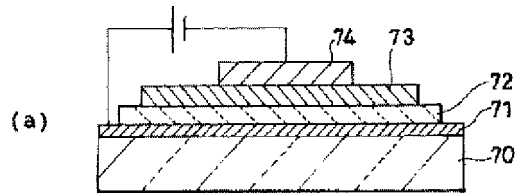
【図24】



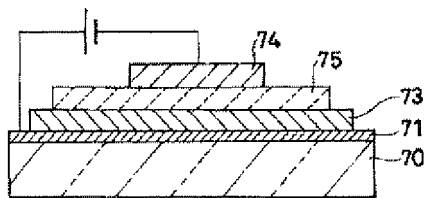
【図20】



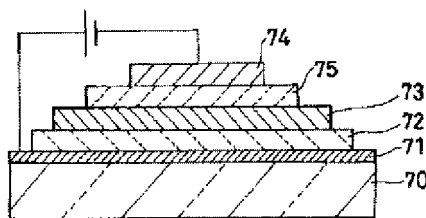
【図22】



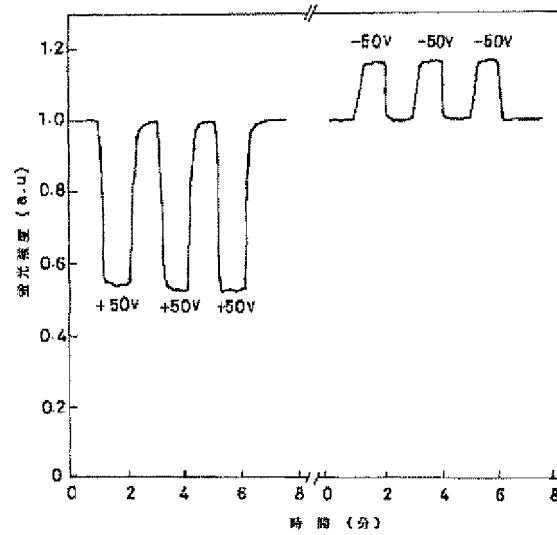
(b)



(c)



【図21】



【図23】

